



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 41 37 060 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
G 01 N 21/03
G 01 N 21/35
C 03 C 27/00
// C 30B 29/06, 25/02,
33/08

21 Aktenzeichen: P 41 37 060.0
22 Anmeldetag: 11. 11. 91
43 Offenlegungstag: 13. 5. 93

DE 41 37 060 A 1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

74 Vertreter:

Münich, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.;
Steinmann, O., Dr., Rechtsanw., 8000 München

72 Erfinder:

Klumpp, Armin, Dipl.-Phys., 8000 München, DE;
Hacker, Erwin, Dipl.-Ing., 8950 Kaufbeuren, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Mikroküvette für die Infrarotspektroskopie

57 Beschrieben wird eine Küvette für den Einsatz in der Infrarotspektroskopie. Zur Untersuchung von Molekülschwingungen in Flüssigkeiten werden in der Infrarotspektroskopie Küvetten mit geringer Spaltbreite eingesetzt. Häufig sind die Molekülschwingungen in flüssigen Substanzen mit einer so hohen Absorption verbunden, daß auch bei der Verwendung von Küvetten mit der geringsten Spaltbreite, die auf dem Markt erhältlich ist, keine Untersuchungen an der unverdünnten Substanz möglich sind. Da zugesetzte Lösungsmittel das Meßergebnis beeinflussen, ist jedoch die Untersuchung von unverdünnten Substanzen wünschenswert. Die erfindungsgemäße Küvette ist mit einer geringen Spaltbreite bis zu 0,2 µm herstellbar und erübrigt dadurch den Zusatz von Lösungsmitteln. Die Küvette weist ein Eintritts- und ein Austrittsfenster aus hochohmigem Silizium auf. Als Abstandhalter zwischen den Fenstern dient eine Schicht aus Siliziumdioxid. Diese Schicht enthält eine als Probenvolumen dienende Aussparung. Die Zu- und Abfuhr der flüssigen Substanz erfolgt über Öffnungen in der Siliziumscheibe.

Die Küvette ist unempfindlich gegenüber mechanischen Belastungen, Temperaturschwankungen und Luftfeuchtigkeit.

DE 41 37 060 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Küvette für den Einsatz in der Infrarotspektroskopie. Die Infrarotspektroskopie ist eine einfache und unter Zuhilfenahme der Fouriertransformationstechnik auch eine schnelle Methode, um die Zusammensetzung von Materialien zu charakterisieren.

Bei dieser Methode werden in dem zu untersuchenden Material mittels Infrarotlicht mit einer Wellenzahl im Bereich von 250 cm^{-1} bis 7000 cm^{-1} Molekülschwingungen angeregt und die Absorptionsmaxima gemessen.

Durch vergleichende Messungen an Substanzen und an ähnlich zusammengesetzten, bekannten Substanzen können aus der Änderung der Lage und der Höhe der Absorptionsmaxima Rückschlüsse auf die zu untersuchende Substanz gezogen werden.

Sehr oft reichen jedoch die durch eine solche Messung erhaltenen relativen Angaben nicht aus. Um absolute Aussagen machen zu können, müssen die Absorptionsquerschnitte der interessierenden Molekülschwingungen gemessen werden. Hierzu sind Meßbreiten notwendig, bei der die Absorption an Proben unterschiedlicher Dicke bestimmt wird.

Je höher die Absorption der zu untersuchenden Substanz ist, desto geringer muß die Probendicke gewählt werden, um ausreichende Intensitäten nach der Transmission der Infrarotstrahlen zu erhalten.

Für Infrarotspektroskopiemessungen an Flüssigkeiten werden auf dem Markt Küvetten mit unterschiedlichen Spaltbreiten angeboten, sowie Küvetten mit variablem Küvettenpalt. Allerdings sind auf dem Markt keine Küvetten mit einer geringeren Spaltbreite als $25\text{ }\mu\text{m}$ erhältlich.

Bei vielen Substanzen ist die Absorption durch die interessierenden Molekülschwingungen so stark, daß bei dieser Spaltbreite beim Durchgang durch die Küvette kein für die Auswertung ausreichendes Signal transmittiert wird.

Dieser Nachteil der erhältlichen Küvetten wird bisher daher ausgeglichen, daß die zu messende Substanz in einem Lösungsmittel verdünnt wird, welches in dem interessierenden Wellenzahlbereich nur eine geringe Absorption aufweist.

Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der untersuchenden Substanz können jedoch Dipolmomente und die Bewegungsfreiheit der zu vermessenden Molekülschwingungen geändert und dadurch die Lage und Stärke der Absorption verfälscht werden. Es ist deshalb wünschenswert, die Messungen statt an Lösungen an der reinen Substanz vorzunehmen.

Darüberhinaus weisen die erhältlichen Küvetten den Nachteil auf, daß die Infrarot durchlässigen Fenster entweder sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und/oder mechanische Beanspruchung sind und/oder sehr teuer sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Küvette bereitzustellen, die unempfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und mechanische Beanspruchung ist und die mit unterschiedlicher und ausreichend geringer Spaltbreite preiswert herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Die erfindungsgemäße Küvette weist ein Eintritts- und ein Austrittsfenster aus hochohmigem Silizium auf. Dieses Material zählt durch die Verwendung in der Mikroelektronik zu den meist untersuchten Materialien. Es

stehen gute Herstellungs- und Bearbeitungsmethoden zur Verfügung. Das Material ist unempfindlich gegen Feuchtigkeit und mechanisch stark beanspruchbar. Es weist einen Transmissionsbereich für elektromagnetische Wellen mit einer Wellenzahl im Bereich von 33 cm^{-1} bis 8300 cm^{-1} auf und ist damit für die Infrarotspektroskopie geeignet.

Der die Spaltbreite bestimmende Abstandhalter zwischen den Fenstern ist eine Siliziumdioxidschicht, die bspw. durch Epitaxie auf eine der Siliziumscheiben aufgebracht wird. Dadurch kann die Spaltbreite äußerst gering gehalten und in einem weiten Bereich variiert werden.

Die Siliziumdioxidschicht weist eine Aussparrung auf, die als Probenvolumen dient. Die Siliziumdioxidschicht ist fest mit der zweiten Siliziumscheibe verbunden. Als Zulauf- und Abflußöffnung für die zu untersuchende Substanz dienen zwei durchgängige Öffnungen in der Siliziumscheibe, die so angeordnet sind, daß sie nach dem zusammenfügen mit der Siliziumdioxidschicht in die Aussparrung dieser Schicht einmünden. Nach dem Füllen des Probenvolumens mit der zu untersuchenden Substanz werden die Öffnungen verschlossen.

Nähere Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Bei einer besonders vorteilhaften Weiterbildung nach Anspruch 2 weist die Siliziumdioxidschicht mehrere voneinander getrennte Aussparrungen auf. Dadurch wird eine Küvette angegeben, die mehrere Probenvolumina aufweist, die alle exakt dieselbe Spaltbreite aufweisen. Diese Küvette eignet sich besonders zur gleichzeitigen Messung an unterschiedlichen Substanzen.

Wie bereits oben erwähnt, kann die Dicke der Siliziumdioxidschicht in einem weiten Bereich variiert werden. Nach Anspruch 3 weist die Schicht vorzugsweise eine Dicke von $0,2$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$ auf. Mit diesen Schichtdicken erhält man Küvetten mit einer geringen Spaltbreite, wie sie bisher noch nicht verfügbar waren.

Gemäß Anspruch 4 wird die zweite als Fenster dienende Siliziumscheibe mit Hilfe des Silicon-Wafer-Bonding mit der Siliziumdioxidschicht verbunden. Es kommt somit ein in der Mikrostrukturtechnik bewährtes Verfahren zum Einsatz, daß zu einer mechanisch stark belastbaren und absolut dichten Verbindung führt. Eine derart hergestellte Küvette hält extremen mechanischen Beanspruchungen stand und ist auch für Flüssigkeiten mit extrem hoher Fluidität geeignet.

Mit einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Küvette nach Anspruch 5 sind die Zufluß- und Abflußöffnung durch die Siliziumscheibe geätzt. Diese Maßnahme unterstützt die Fertigung der Küvette mit Methoden der Mikrostrukturtechnik.

Eine Weiterbildung der Küvette ist im Anspruch 6 gekennzeichnet. Die Ein- und Austrittsflächen der Fenster sind mit harten Antireflexschichten bedampft. Dadurch werden die Reflexionsverluste des durchgehenden Infrarotstrahls erniedrigt und die Kratzfestigkeit der Küvette erhöht.

Besonders vorteilhaft erweist sich eine Weiterbildung der Küvette nach Anspruch 7. Diese Küvette weist strukturierte Ein- und Austrittsflächen der Fenster auf. Die Oberflächen sind in kleine Teilflächen aufgeteilt, die relativ zur Gesamtoberfläche geneigt sind. Die Neigung der Teilflächen ist so gewählt, daß der durchgehende Infrarotstrahl unter dem Brusterwinkel auf die Teilflächen auftritt. Bei Verwendung eines polarisierten Infrarotstrahles können dadurch Reflexionsverluste weitgehend vermieden werden. Die Neigung der Teilflächen wird

durch Ätzung von geeignet orientiertem Silizium erreicht.

Bei den verwendeten Wellenzahlen des Infrarotlichtes ist eine Ätzung des Siliziums mit Flankenwinkel von etwa 70° erforderlich. Die Teilflächen können bspw. als Streifen mit einer Breite von bis zu einigen 100 µm ausgebildet sein.

Nach Anspruch 8 ist die Küvette mit Hilfe der bekannten Verfahren der Mikrostrukturtechnik herstellbar. Dabei dienen Siliziumwafer als Ausgangsmaterial. Auf einen Wafer können durch einen Herstellungsprozeß gleichzeitig mehrere identische Küvetten strukturiert und aufgebaut werden.

Die wesentlichen Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß auch Substanzen mit Molekülschwingungen, die zu sehr starker Absorption führen, ohne Zusatz von Lösungsmittel untersucht werden können. Darüberhinaus ist die erfindungsgemäße Küvette unempfindlich gegenüber mechanischen Belastungen und gegen Luftfeuchtigkeit. Sie ist auch für den Einsatz unbekannter Substanzen geeignet, da die Fenster durch mögliche Wasseranteile solcher Substanzen nicht angegriffen werden. Da Silizium einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, ist die Spaltbreite praktisch temperaturunabhängig, so daß die Küvette über einen breiten Temperaturbereich eingesetzt werden kann.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend ohne Einschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand einer Figur näher erläutert.

Die Abbildung zeigt schematisch den Aufbau einer erfindungsgemäßen Küvette.

Als Grundlage für den Aufbau der Küvette dient eine Siliziumscheibe 1. Bspw. kann ein üblicher Siliziumwafer mit einer Stärke von 0,5 mm verwendet werden. Der Aufbau mehrere identischer Küvetten erfolgt in einem Arbeitsprozeß. Anschließend werden die identischen Küvetten getrennt.

Das Silizium weist eine Dotierung von 1 bis 10 ohm/cm auf. Bei diesem Material liegt der Transmissionsbereich bei Wellenzahlen von 30 bis 8300 cm⁻¹. Die Durchlässigkeit beträgt etwa 40%. Änderung in der Absorptionsstärke und -lage durch Wechselwirkungen der Molekülschwingungen mit den Siliziumfenstern liegen bei Transmissionsmessungen selbst bei chemischen Bindungen unterhalb der Dedektierbarkeit.

Auf die Siliziumscheibe wird bspw. durch Epitaxie eine Schicht aus Siliziumdioxid als Abstandshalter 3 aufgebracht. Die Schichtdicke kann einfach zwischen ca. 0,2 und 20 µm variiert werden. Die Siliziumdioxidschicht enthält eine Aussparung 4, die als Probenvolumen dient. Die Aussparung wird bspw. durch Lithographie und Ätzung erzeugt. Die Form Probenvolumens wird dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt.

Eine zweite Siliziumscheibe 2 wird fest mit der Siliziumdioxidschicht verbunden. Die Verbindung kann vorzugsweise durch das Silikon-Wafer-Bonding, oder durch Klebetechniken erfolgen.

Die zweite Siliziumschicht 2 weist zwei durchgehende Öffnungen 5, 6 auf, die als Einlaß- bzw. Abflußöffnung für die zu untersuchende Substanz dienen. Nach der Verbindung mit der Siliziumdioxidschicht münden die Öffnungen 5, 6 in die Aussparung 4 ein.

Um die Reflexionsverluste des ein- und austretenden Infrarotstrahls zu verringern, sind die Siliziumscheiben 1, 2 mit Antireflexschichten 7 versehen.

Die Länge und Breite der Küvette kann je nach Verwendungszweck zwischen einigen Millimetern und eini-

gen Zentimetern betragen.

Patentansprüche

1. Küvette für die Infrarotspektroskopie mit einem Eintritts- und einem Austrittsfenster, wenigstens einem Probenvolumen und einem Abstandshalter, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintritts- und das Austrittsfenster als Scheiben aus hochohmigen Silizium ausgebildet sind, daß der Abstandshalter eine auf der ersten Scheibe aufgebrachte Schicht aus Siliziumdioxid ist, die eine als Probenvolumen dienende von der Schicht umgebene Aussparung aufweist, und daß die zweite Siliziumscheibe zwei Öffnungen aufweist, die in die Aussparung der Siliziumdioxidschicht einmünden und daß die zweite Siliziumscheibe fest mit der Siliziumdioxidschicht verbunden ist.
2. Küvette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumdioxidschicht mehrere voneinander getrennte Aussparungen aufweist und die zweite Siliziumscheibe pro Aussparung zwei Öffnungen aufweist, die in die Aussparung einmünden.
3. Küvette nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumdioxidschicht eine Stärke von 0,2 bis 20 µm aufweist.
4. Küvette nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumscheibe und die Siliziumdioxidschicht durch Silikon-Wafer-Bonding untrennbar miteinander verbunden sind.
5. Küvette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen der zweiten Siliziumscheibe mit Hilfe von Ätzverfahren gebildet sind.
6. Küvette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintritts- und das Austrittsfenster mit harten Antireflexschichten bedampft sind.
7. Küvette nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintritts- und das Austrittsfenster derart mikrostrukturiert sind, daß die Oberflächen in Teilflächen aufgeteilt sind, die so geneigt sind, daß der einfallende Infrarotstrahl unter dem Brusterwinkel auftrifft.
8. Küvette nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Küvette Siliziumwafer dienen, die mit den Verfahren der Mikrostrukturtechnik bearbeitet werden und daß bei einem Herstellungsprozeß gleichzeitig mehrere identische Küvetten herstellbar sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

